

PCT/JP 03/09771

31.07.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO

01 FEB 2005

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-225756  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-225756]

出願人 ローム株式会社  
Applicant(s):

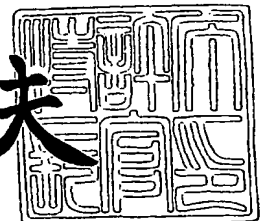
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 9月 4日

今井康夫

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office



出証番号 出証特2003-3072209

【書類名】 特許願

【整理番号】 PR100476

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/05  
H01G 9/04  
H01G 13/391

【発明の名称】 N b コンデンサおよびこれの製造方法

【請求項の数】 19

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内

    【氏名】 栗山 長治郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000116024

    【氏名又は名称】 ローム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086380

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 吉田 稔

    【連絡先】 0 6 - 6 7 6 4 - 6 6 6 4

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103078

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 田中 達也

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 福元 義和

【選任した代理人】

【識別番号】 100117167

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩谷 隆嗣

【選任した代理人】

【識別番号】 100117178

【弁理士】

【氏名又は名称】 古澤 寛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 024198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109316

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Nb コンデンサおよびこれの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Nb を含む陽極と、この陽極に密着して形成された誘電体層と、を備えた Nb コンデンサであって、

上記陽極と上記誘電体層との接触部分に、Mn を含有させたことを特徴とする、Nb コンデンサ。

【請求項 2】 上記誘電体層は、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んでいる、請求項 1 に記載の Nb コンデンサ。

【請求項 3】 上記陽極は、Nb を主成分として含んでいる、請求項 1 または 2 に記載の Nb コンデンサ。

【請求項 4】 上記陽極は、少なくとも表層部における主成分として Nb 酸化物または Nb 窒化物を含んでいる、請求項 1 または 2 に記載の Nb コンデンサ。

【請求項 5】 Nb 酸化物または Nb 窒化物は、侵入型化合物である、請求項 4 に記載の Nb コンデンサ。

【請求項 6】 上記陽極は、Nb 含有粉末の圧縮物を焼結させた多孔質焼結体である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の Nb コンデンサ。

【請求項 7】 上記誘電体層は、上記接触部分を構成する導電性部分を有しており、

この導電性部分は、Nb O および Mn を含んでいる、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の Nb コンデンサ。

【請求項 8】 上記 Nb 含有粉末は、少なくとも表層部に Mn を含んでいる、請求項 6 または 7 に記載の Nb コンデンサ。

【請求項 9】 Mn は、Mn O<sub>2</sub>の状態で上記接触部分に含有させられている、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の Nb コンデンサ。

【請求項 10】 上記接触部分における Mn の含有量は、0.1～10 wt % である、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の Nb コンデンサ。

【請求項 11】 上記誘電体層は、化成膜として形成されており、上記接触部分における Mn の含有量は、0.1～3 wt % である、請求項 10

に記載のNbコンデンサ。

【請求項12】 上記誘電体層の表面に密着して形成された固体電解質層をさらに備えており、この固体電解質層は、 $MnO_2$ により構成されている、請求項1ないし11のいずれかに記載のNbコンデンサ。

【請求項13】 NbおよびMnを含む陽極を形成する工程と、  
上記陽極に密着して誘電体層を形成する工程と、  
を含むことを特徴とする、Nbコンデンサの製造方法。

【請求項14】 上記陽極を形成する工程は、少なくとも表層部において、Mnを0.1～10wt%含むNb含有粉末を圧縮成形した後に、これを焼結することにより行う、請求項13に記載のNbコンデンサの製造方法。

【請求項15】 上記陽極を形成する工程は、Nb含有粉末を圧縮成形したものを焼結した後、これにMnをドーピングして上記陽極における少なくとも表層部のMnの含有量を0.1～10wt%とすることにより行う、請求項13に記載のNbコンデンサの製造方法。

【請求項16】 Nbを含む陽極を形成する工程と、  
Nb酸化物を主成分とし、かつMnを0.1～10wt%含有する誘電体層を形成する工程と、  
を含むことを特徴とする、Nbコンデンサの製造方法。

【請求項17】 上記誘電体層を形成する工程は、Mnイオンを含む化成液を用いて、上記陽極を化成処理することにより行われ、

上記誘電体層は、Mnを0.1～3wt%含有したものとして形成される、請求項16に記載のNbコンデンサの製造方法。

【請求項18】 上記誘電体層を形成する工程は、Mn元素を含む気相雰囲気において、上記陽極を酸化することにより行われ、

上記誘電体層は、Mnを0.1～3wt%含有したものとして形成される、請求項16に記載のNbコンデンサの製造方法。

【請求項19】 上記陽極は、Nb、Nb酸化物またはNb窒化物を主成分としている、請求項13ないし18のいずれかに記載のNbコンデンサの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、Nb コンデンサおよびこれの製造方法に関する。

**【0002】****【背景技術】**

固体電解コンデンサの代表的なものとしては、タンタルコンデンサが挙げられる。タンタルコンデンサは、たとえばタンタル粉末の焼結体を化成処理して  $Ta_2O_5$  の誘電体層を形成し、この化成体に固体電解質層および陰極を形成したものである。しかしながら、焼結体の原料であるタンタルは、比較的が高価な上に価格変動が大きいといった問題がある。そのため、焼結体の材料としては、資源的に豊富で、しかもタンタルに比べて安価かつ価格変動の小さいニオブを用いることが考えられている。

**【0003】**

焼結体材料としてニオブを用いるニオブコンデンサにおいても、たとえば焼結体を化成処理することによりニオブ酸化物として誘電体層が形成される。図7(a)に模式的に表したように、 $Ta_2O_5$ により構成された誘電体層内においては酸素濃度のバラツキがほとんど見られないのに対して、同図(b)に模式的に表したように、Nb酸化物により構成された誘電体層内においては酸素濃度にバラツキが生じている。より詳細には、ニオブコンデンサの誘電体層は、その最外部が  $Nb_2O_5$  となっているとともに、焼結体との界面に近い部分ほど酸素濃度が薄くなっている。これは、ニオブはタンタルに比べて反応性が高く、ニオブ酸化物はタンタル酸化物に比べて安定性が悪いことに起因している。そして、ニオブコンデンサに関していえば、焼結体との界面に近い部位ほど価数が増えやすいといえる。言い換えれば、ニオブ焼結体と誘電体層との間の界面を介して、それらの間で酸素が移動（拡散、酸化還元反応）しやすい。

**【0004】**

Nb酸化物は、1原子当たりに結合する酸素原子数が多くなれば誘電体となり、結合酸素原子数が少なくなれば誘電体から導電体になる。たとえば、 $Nb_2O_5$

は誘電体であるが、NbOは侵入型化合物であり金属と同等程度の導電性を有する導電体である。このため、酸化膜と金属の界面では酸素数が減少し、導電性をもった酸化物層が形成される。NbはTaより反応性が高く半田実装温度でもこの界面の酸素濃度が変化する。またニオブ酸化物は金属酸化物の半導体であり電圧等で導電層の厚さが変化し漏れ電流や容量が変化することが知られている。そして、誘電体層内において結合酸素原子数が変化（Nbの価数変化）した場合には、誘電体層の厚さが変化し、誘電体として機能する厚みが増加し、誘電率も変化する。その結果、酸素原子数に応じてニオブコンデンサの容量や漏れ電流も変化する。

#### 【0005】

このような結合酸素原子数の変化（Nbの価数変化）は、ニオブコンデンサに作用する印加電圧が変化した場合、あるいはニオブコンデンサの製造時や駆動時の加熱により顕著に生じることが知られている。したがって、ニオブコンデンサでは、タンタルコンデンサに比べて、容量や漏れ電流の変化が電圧や熱により起きやすい。特に固体電解質層としての二酸化マンガンの電極をもったものは、焼結体を化成したあとのwet特性（液体電解質層のコンデンサ）では顕著な電圧依存性が見られるが、二酸化マンガンの電極を形成した固体電解コンデンサでは、容量の電圧依存性が減少している。その一方で、固体電解質層を導電性高分子により構成する有機電解コンデンサでは電圧依存性が確認される。

#### 【0006】

##### 【発明の開示】

上述したように、Nbコンデンサは、誘電体層（Nb酸化物）の不安定さに起因して、電圧依存性が高くて耐圧が低く、熱安定性、リーク電流が大きいといった欠点があり、それらが実用化を阻害する要因となっている。このような欠点を解消すべく、本発明者が鋭意検討した結果、誘電体層とNb焼結体（下地Nb）の界面の近傍にMnを存在させることにより、誘電体層を安定化できることを見出し、本発明をするに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明に係るNbコンデンサは、Nbを含む陽極と、この陽極に密

着して形成された誘電体層と、を備えたNbコンデンサであって、上記陽極と上記誘電体層との接触部分に、Mnを含有させたことを特徴としている。

#### 【0008】

誘電体層は、たとえばNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んだものとして構成される。陽極としては、Nbを主成分とするものの他、少なくとも表層部における主成分としてNb酸化物またはNb窒化物を主成分とするものが挙げられる。この場合のNb酸化物としては、典型的にはNbOが挙げられ、Nb窒化物としては、典型的にはNbNが挙げられる。Nb酸化物やNb窒化物としては侵入型のものを使用するのが好ましい。

#### 【0009】

上記Nbコンデンサは、電解質層を湿式として構成することもできるが、固体電解質層として構成するのが好ましい。この固体電解質層は、MnO<sub>2</sub>により構成するのが好ましい。そうすれば、コンデンサ全体としての熱安定性が高くなる。もちろん、固体電解質層を導電性高分子により構成してもよい。本発明で用いることができる導電性高分子としては、たとえばポリチオフェンやポリピロールが挙げられる。

#### 【0010】

ここで、本発明でいう「接触部分」とは、陽極と誘電体層との界面を含むとともに、一定の厚みを有する部分をさすものとする。この接触部分でのMn成分含有形態としては、①陽極における少なくとも界面側の部分にのみ含有、②誘電体層における少なくとも界面側の部分にのみ含有、③陽極および誘電体層の双方における少なくとも界面側の部分に含有、の3つが考えられる。また、Mnは、MnO<sub>2</sub>の状態で接触部分に含有させるのが好ましい。

#### 【0011】

接触部分におけるMnの含有量は、たとえば0.1wt%以上とされる。Mnの含有量が不当に小さければ、Nb酸化物を十分に安定化させることができないからである。Mnの含有量の上限は、陽極や誘電体層の機能を損なわない限りは特に制限はない。ただし、Mnイオンを含む化成液を用いた化成処理により誘電体層を形成する場合には、誘電体層におけるMnの含有量の上限は3wt%とす



るのが好ましい。これは、誘電体層におけるMnの含有量が3wt%よりも大きくなると、紫色のMn塩が誘電体層の表面に溶出し、陽極に対して適切に密着させた状態で、誘電体層(化成膜)を形成することができないからである。一方、誘電体層をMnを含む気相雰囲気において陽極を気相酸化することにより形成する場合には、誘電体層にはMnを10wt%程度は含有させることができる。したがって、気相酸化により誘電体層を形成する場合には、Mn含有量の上限は10wt%とするのが好ましい。

#### 【0012】

陽極は、膜状に形成してもよいが、小型で容量の大きなコンデンサを提供すべく、多孔質焼結体として形成するのが好ましい。

#### 【0013】

多孔質焼結体は、Nb含有粉末を圧縮成形した後に、これを焼結することにより形成することができる。Nb含有粉末としては、比表面積が $2000\text{CV/g}$ 以上、たとえば $2000\text{CV/g} \sim 500000\text{CV/g}$ のものを使用し、焼結温度は $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。

#### 【0014】

上記したように、多孔質焼結体にはMnを含有させることもあるが、Mnを含有させる手法としては次の2つが考えられる。第1は、少なくとも表層部にMnを含むNb粉末を用いる方法であり、第2は、Mn成分を含まないNb粉末を圧縮成形したものを焼結した後、これにMnをドーブする方法である。誘電体層を形成する前の多孔質焼結体のMnの含有量は、達成すべき接触部分でのMnの含有量に応じて設定されるが、たとえば表層部におけるMn含有量は0.1～10wt%とされる。

#### 【0015】

誘電体層は、たとえば多孔質焼結体を化成処理し、あるいは気相酸化することにより形成することができる。この場合、誘電体層における界面近傍は、NbOを含む導電性部分とされる。誘電体層にMnを含有させる場合には、少なくとも導電性部分にMnが含有させられ、この導電性部分が上記接触部分を構成することとなる。

## 【0016】

化成処理は、化成液中に焼結体とともに対向電極を浸漬した上で、焼結体を陽極として焼結体を通電することにより行われる。化成液としては、公知のものを利用すればよいが、たとえば0.1wt%のリン酸水溶液を用いることができる。化成液には、Mnイオンを含ませておいてもよい。その場合には、誘電体層はMnを含有したものとして形成され、上述したように誘電体層におけるMn含有量は、たとえば0.1~3.0wt%とされる。焼結体の通電は、たとえば化成液の液温を室温~100℃、電流密度を10~100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、化成電圧（焼結体と対向電極との間の目標到達電圧）を5~120V、通電時間を0.1~30時間として行う。ただし、焼結体の通電は、漏れ電流が十分低い値になるまで電流値の絞り込んで行うのが好ましい。

## 【0017】

一方、気相酸化は、大気中、減圧下、あるいは酸素をアルゴンなどで希釈した酸化雰囲気中に焼結体を放置し、加熱することにより行われる。加熱温度は、たとえば、200~400℃とされる。気相酸化時には、雰囲気中にMnを含ませておいてもよい。その場合には、誘電体層はMnを含んだものとして形成され、上述したように誘電体層におけるMn含有量は、たとえば0.1~10wt%とされる。

## 【0018】

本発明によれば、Mnの存在によって誘電体層中におけるニオブに結合した酸素原子数が一定に維持され、ニオブ酸化物が安定化されと考えられる。たとえば、Nb酸化物が酸素を放出した場合には、その酸素放出量に応じた分だけMnO<sub>2</sub>からNb酸化物に酸素が供給され、Nbに結合した酸素原子数が一定に維持される。とくに、本発明では、酸素の移動（Nbの価数変化）が生じ易い界面の近傍（接触部分）にMnを存在させているため、界面での安定性を効果的に高めることができる。その結果、電圧印加により容量が変化したり、熱により容量や漏れ電流が変化することの少ない、熱安定性の高いNbコンデンサが提供されることとなる。もちろん、Nb酸化物（誘電体層）を安定化させることにより、リーク電流を小さくできるようになる。

## 【0019】

## 【実施例】

## 実施例 1

以下においては、湿式の薄膜コンデンサにおいて、誘電体層にMnを含ませた場合と、そうでない場合とで電圧依存性およびリーク電流を評価した。

## 【0020】

## (薄膜コンデンサの作成)

薄膜コンデンサは、図1および図2に示したような構成とした。具体的には、薄膜コンデンサX1、X2は、ガラス基板1上に導体層2A、2Bおよび誘電体層3A、3Bをこの順序で積層するとともに、誘電体層3A、3Bを覆うようにして電解液4を保持した構成とした。導体層2A、2Bは、DCスパッタにより、厚みが約300nm、投影面積が1cm<sup>2</sup>となるように形成した。ただし、導体層2Aについては、純NbとMnとを気相中で混合してスパッタを行うことによりMn6wt%、Nb94wt%含むものとして形成し、導体層2Bについては、純Nbにより形成した。誘電体層3A、3Bは、化成液として0.1wt%のリン酸溶液を用いるとともに、最終達成電圧FVを25.5Vとして2時間化成処理を施すことにより形成した。電解液4としては、0.1wt%のリン酸溶液を用いた。

## 【0021】

## (電圧依存性の評価)

電圧依存性は、図2に示したように導体層2A(2B)に電極棒50を、電解液4に電極棒51をそれぞれ接触させ、薄膜コンデンサX1、X2に所定値の電圧を印加し、そのときの容量を測定することにより行った。印加電圧が1.5Vのときの容量を基準とした各印加電圧での容量変化量を、図3に示した。

## 【0022】

図3から分かるように、導体層2Bとして純Nbを用いるとともにこれを化成処理した誘電体層3Bを備えた薄膜コンデンサX2では、印加電圧の変化に対する容量の変化量が大きくて電圧依存性が高くなっている。これに対して、導体層2AにMnを含有させ、この導体層2Aを化成処理して誘電体層3Aを形成した

薄膜コンデンサ X 1 では、容量の変化が殆ど見受けられない。この結果から、Mn を含有させた導体層 2 A を化成処理して誘電体層 3 A と導体層 2 A の界面近傍に Mn を存在させた薄膜コンデンサ X 1 では、電圧依存性が小さくなることが確認された。また、Mn の存在により電圧依存性が改善された薄膜コンデンサ X 1 では、耐圧が高いものと推測される。

#### 【0023】

(リーク電流の評価)

リーク電流は、化成電圧 FV (25.5 V) の 65% に相当する電圧を 1 分間印加した後の値として測定した。その結果を図 4 に示した。なお、図 4 には 10 個のサンプルの測定値を掲載している。

#### 【0024】

図 4 から分かるように、導体層 2 A と誘電体層 3 A の界面近傍に Mn を含む薄膜コンデンサ X 1 では、Mn を含まない薄膜コンデンサ X 2 に比べてリーク電流が著しく小さくなっている。このため、導体層 2 A と誘電体層 3 A との界面の近傍に Mn を存在させれば、リーク電流が小さくなることが確認された。

#### 【0025】

先の評価では、湿式の薄膜コンデンサを用いているが、固体電解コンデンサにおいても、Mn 添加により、電圧依存性およびリーク電流について同様な効果が得られるものと推測される。

#### 【0026】

#### 実施例 2

以下においては、湿式の薄膜コンデンサにおいて、化成処理により誘電体膜を形成する場合の Mn 濃度の最適化を試みた。

#### 【0027】

(コンデンサの作成)

本実施例の薄膜コンデンサは、基本的には実施例 1 と同様にして形成した。ただし、導体層は、純 Nb により直径 1 cm の円形に形成した。誘電体層は、化成液として目的量の Mn イオンを含む 0.1 wt % のリン酸溶液を用い、最終達成電圧 FV を 20 V として 2 時間化成処理を施すことにより、目的濃度 (0 wt %

、0.10wt%、0.20wt%、2.00wt%)のMnを含有するものとして形成した。

#### 【0028】

(Mn濃度の最適化)

Mn濃度の最適化は、実施例1と同様にして電圧依存性を評価するとともに、印加電圧を0V→3Vに変化させたときの容量変化率として評価した。電圧依存性の結果を図5に、電圧変化時の容量変化の結果を図6にそれぞれ示した。

#### 【0029】

図5および図6から明らかなように、Mnを含有しない薄膜コンデンサに比べて、Mnを含有する薄膜コンデンサは、電圧依存性が小さく、印加電圧値が変化した場合でも容量の変化率が小さくなっている。このような効果は、0.1wt%といった微量なMn添加によっても十分に得られている。Mn含有量が2.0wt%までしか検証していないが、Mn含有量が大きくなるにつれて電圧依存性や容量の変化率が小さくなっている。したがって、誘電体層に対するMnを含有量は、0.1wt%以上とするのが好ましく、陽極や誘電体層の機能を損なわない限りはMn含有量の上限には特に制限はないといえる。

#### 【0030】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明では、陽極と誘電体層との接触部分にMnを存在させることにより、電圧依存性およびリーク電流が小さく、耐圧が大きいNbコンデンサが提供される。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

実施例1で用いた薄膜コンデンサの全体斜視図である。

##### 【図2】

図1のII-II線に沿う断面図である。

##### 【図3】

実施例1における電圧依存性の評価結果を示すグラフである。

##### 【図4】

実施例 1 におけるリーク電流の評価結果を示すグラフである。

【図 5】

実施例 2 における電圧依存性の評価結果を示すグラフである。

【図 6】

実施例 2 における印加電圧の変化に対する容量の変化率の評価結果を示すグラフである。

【図 7】

コンデンサの誘電体層における酸素濃度の分布状態を説明するための模式図であり、(a) はタンタルコンデンサ、(b) は Nb コンデンサをそれぞれ示している。

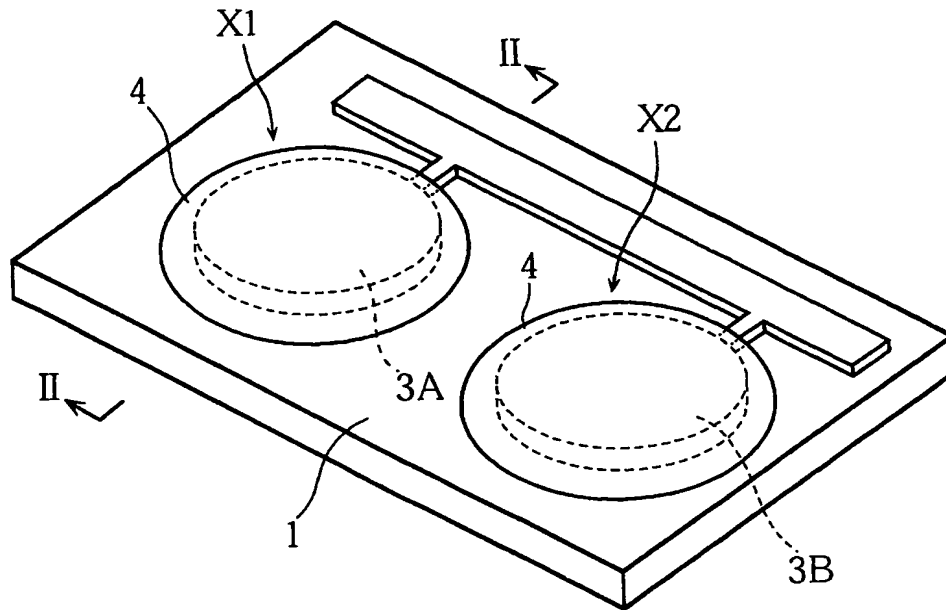
【符号の説明】

- X 1、X 2 薄膜コンデンサ
- 2 A、2 B 導体層（陽極）
- 3 A、3 B 誘電体層

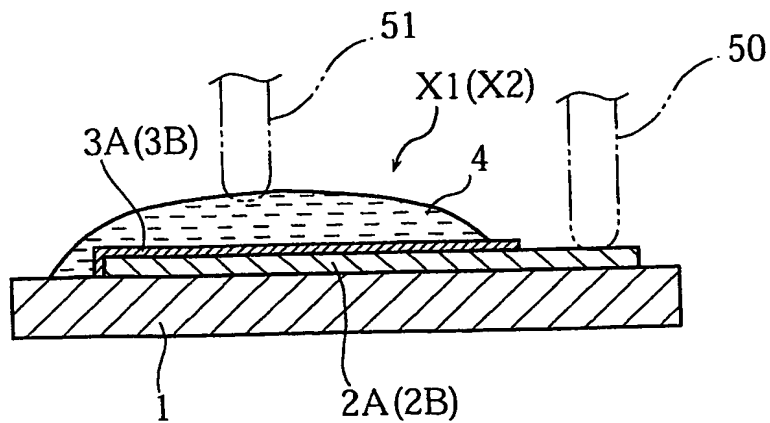
【書類名】

図面

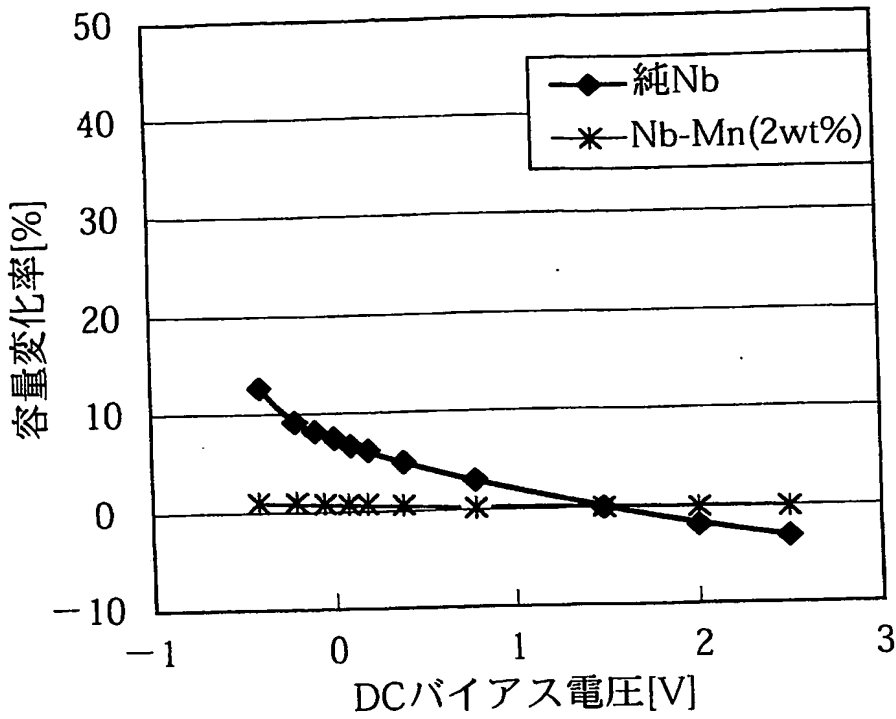
【図 1】



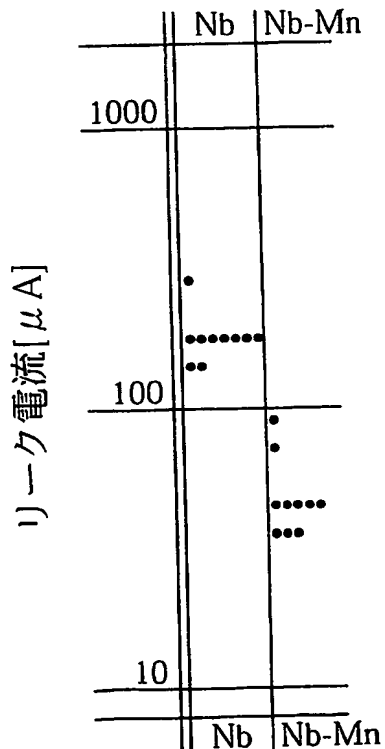
【図 2】



【図 3】

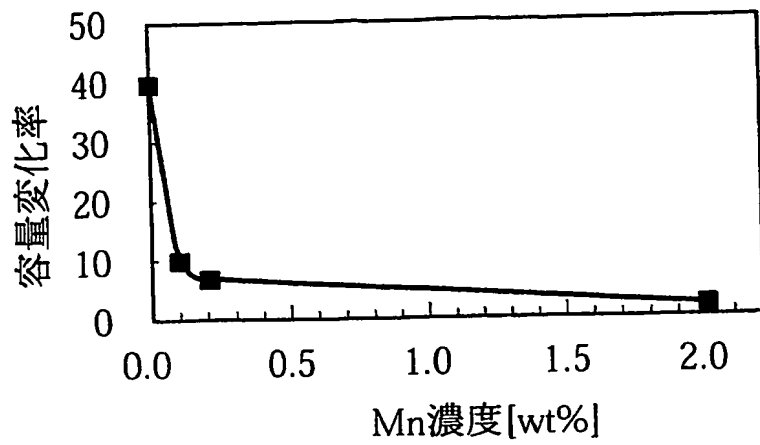


【図 4】

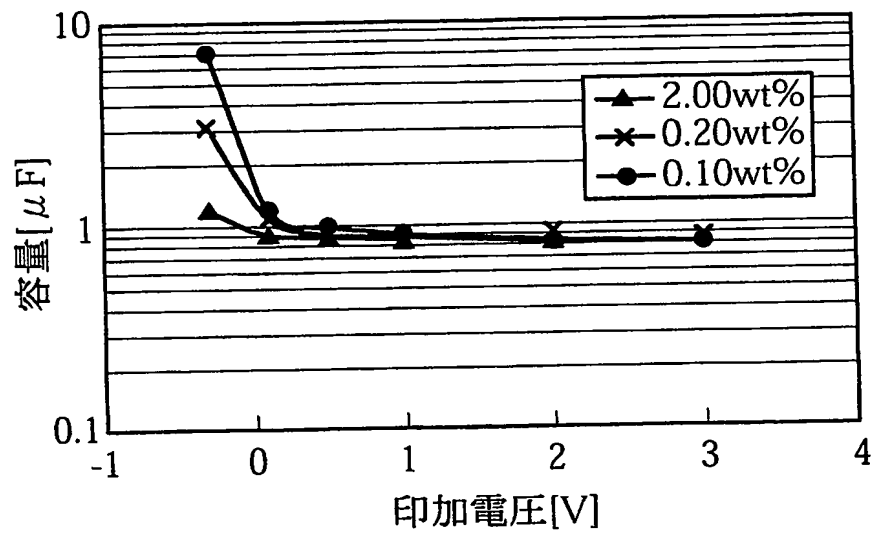




【図 5】

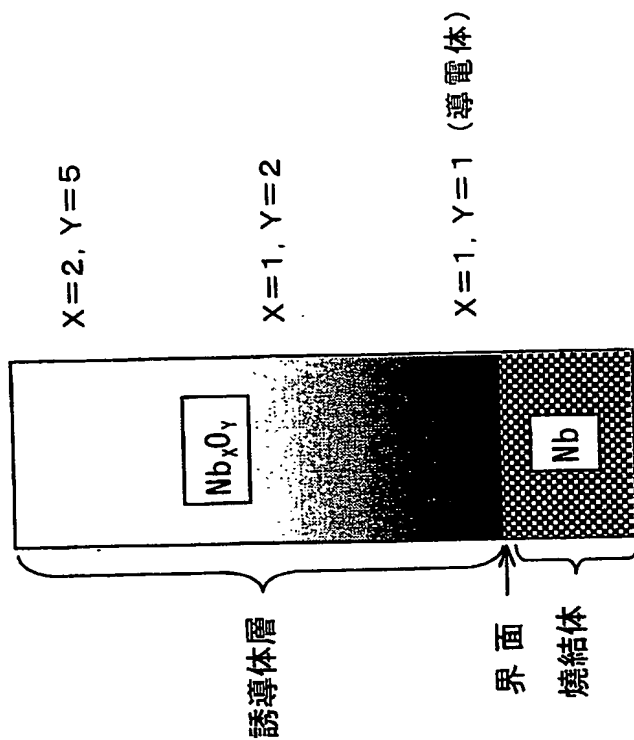


【図 6】



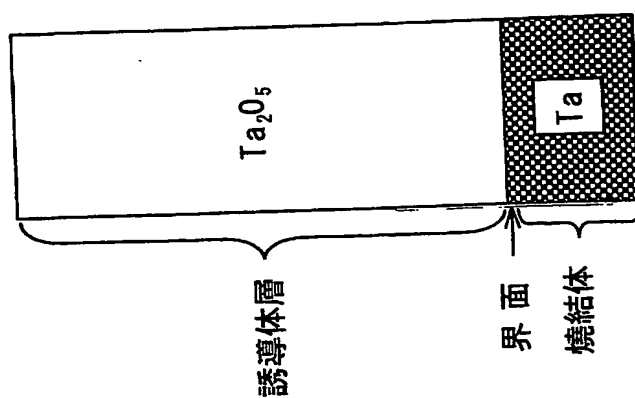
【図 7】

(b)



ニオブコンデンサ

(a)



タンタルコンデンサ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニオブコンデンサにおいて、容量ともれ電流の電圧依存性を低く、容量ともれ電流の熱安定性を高くする。

【解決手段】 Nbを含む陽極と、この陽極に密着して形成された誘電体層と、を備えたNbコンデンサにおいて、陽極と誘電体層との接触部分に、Mnを含有させた。誘電体層は、たとえばNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んでおり、陽極は、Nbを主成分として含んでいる。陽極は、少なくとも表層部における主成分としてNb酸化物またはNb窒化物を含むものとして形成してもよい。

【選択図】 なし

特願 2002-225756

出願人履歴情報

識別番号

[000116024]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月22日

新規登録

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地  
ローム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**